

## Thermoplastic compositions containing ground vulcanized rubber and polyolefin resin

**Publication number:** CN1122345

**Publication date:** 1996-05-15

**Inventor:** JOHNSON LANE D (US)

**Applicant:** SYNESIS CO (US)

**Classification:**

- international: **C08J3/00; C08J11/00; C08L19/00; C08L21/00; C08L23/02; C08J3/00; C08J11/00; C08L19/00; C08L21/00; C08L23/00; (IPC1-7): C08L17/00; C08L23/08**

- European: C08L19/00B; C08L23/02

**Application number:** CN19951001349 19950124

**Priority number(s):** US19940333647 19941103

**Also published as:**



EP0710701 (A1)

JP8134223 (A)

BR9500431 (A)

**Report a data error here**

Abstract not available for CN1122345

Abstract of corresponding document: **EP0710701**

Thermoplastic compositions comprising mixtures of ground vulcanized rubber and polyolefin resin are described; they are improved by incorporation of functionalized olefin polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95101349.1

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

[43]公开日 1996年5月15日

C08L 17/00

[22]申请日 95.1.24

[30]优先权

[32]94.11.3 [33]US[31]333,647

[71]申请人 合成公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 L·D·约翰逊

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 侯天军

C08L 23/08

权利要求书 6 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有粉碎的硫化橡胶和聚烯烃树脂的热  
塑性组合物

[57]摘要

本发明描述了含有粉碎硫化橡胶和聚烯烃树脂混  
合物的热塑性组合物, 在加入功能化的烯烃类聚合物  
的条件下性能得到提高。

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种含有粉碎硫化橡胶组分的热塑性共混组合物,其特征  
在于,该共混物含有 1—90 份重量的硫化橡胶, 90—1 份重量的聚  
烯烃树脂以及每 100 份重量的聚烯烃树脂至少 0.5 份重量的功能  
化的烯烃聚合物,所说的硫化橡胶是一种经粉碎、数均粒度为 1.  
5mm 或更小的细小分散颗粒,所述橡胶选自天然橡胶、由二烯烃  
制得的聚合物或共聚物合成橡胶或它们的混合物,所说的功能化  
的烯烃聚合物是由至少一种烯烃和至少一种不饱和的乙烯基有机  
单体形成的共聚物,其中,所述有机单体选自:  $C_{3-20}$  不饱和一元  
羧酸或二元羧酸;所述不饱和一元羧酸或二元羧酸的衍生物如酸  
酐、马来酰胺酸、酰卤、酯和金属盐;  $C_{2-18}$  饱和羧酸的乙烯酯;  
 $C_{1-18}$  烷基的乙烯基醚; 卤乙烯; 偏二卤乙烯; 丙烯腈; 甲基丙烯腈  
和苯乙烯。

2. 权利要求 1 中所说的组合物, 其中, 粉碎硫化橡胶是粉碎  
破旧的轮胎、轮带、软管以及各种废热固橡胶制品后, 除去含铁组  
分或其它杂质后得到的。

3. 权利要求 1 中所说的组合物, 其中, 基于组合物重量, 加入  
了 0—300% 重量的一种或多种添加剂, 添加剂选自碳黑、粘土、硅  
石、钒土、碳酸钙、二氧化钛、颜料、阻燃剂、抗氧剂、防降解剂、粘合

剂、增强材料、加工助剂和增塑剂。

4. 权利要求 1 中所说的组合物, 其中, 所述聚烯烃树脂选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚丁烯、聚异戊二烯或它们的混合物。

5. 权利要求 4 中所说的组合物, 其中所述聚烯烃树脂是聚乙烯。

6. 权利要求 1 中所说的组合物, 其中, 所述功能化的烯烃聚合物是由包括氢化丁二烯或异戊二烯在内的至少一种烯烃和一种或多种不饱和的乙烯基有机单体的共聚物, 该有机单体选自:  $C_3-20$  不饱和一元羧酸或二元羧酸, 所述不饱和一元羧酸或二元羧酸的酸酐、酰卤、酯、马来酰胺酸衍生物,  $C_2-18$  饱和羧酸的乙烯酯,  $C_1-18$  烷基的乙烯基醚, 卤乙烯或偏二卤乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈和苯乙烯。

7. 权项 6 中所说的组合物, 其中, 所述功能化的烯烃聚合物含有至少一种功能基团, 该功能基团选自一元羧酸或二元羧酸和它们的衍生物如酸酐、马来酰胺酸、酰卤、酯和金属盐, 功能基团的含量是每 100 份重量的功能化烯烃聚合物 0.5 至 30 份。

8. 一种热塑性共混组合物的制造工艺, 该工艺包括: 在足以软化或熔化聚合物的较高温度下将 1—90 份重量的粉碎硫化橡胶、90—1 份重量的聚烯烃树脂和每 100 份重量的聚烯烃树脂至少 0.5 份重量的一种或多种功能化烯烃聚合物混合足够的时间, 以得到一个均相的混合物, 所说的粉碎硫化橡胶是一种数均粒度为 1.

5mm 或更小的细小分散颗粒,所述橡胶选自天然橡胶、由二烯烃制备的聚合物或共聚物合成橡胶或它们的混合物,所说的功能化的烯烃聚合物是至少一种烯烃和至少一种不饱和的乙烯基有机单体的共聚物,其中有机单体选自: $C_3-20$  不饱和一元羧酸或二元羧酸,所述不饱和一元羧酸或二元羧酸的衍生物如酸酐、马来酰胺酸、酰卤、酯和金属盐, $C_2-18$  饱和羧酸的乙烯酯, $C_1-18$  烷基的乙烯基醚,卤乙烯,偏二卤乙烯,丙烯腈,甲基丙烯腈和苯乙烯。

9. 权利要求 8 中所说的制造工艺,其中,所述粉碎硫化橡胶是粉碎废弃的轮胎、轮带、软管以及各种废热固性橡胶制品后,除去含铁成分或其它杂质后得到的。

10. 权利要求 8 中所说的制造工艺,其中,基于组合物重量,加入了 0—300%重量的一种或多种添加剂,添加剂选自碳黑、粘土、硅石、钒土、碳酸钙、二氧化钛、颜料、阻燃剂、抗氧剂、防降解剂、粘合剂、增强剂、加工助剂和增塑剂。

11. 权利要求 8 中所说的制造工艺,其中,所述聚烯烃树脂选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚丁烯、聚异戊二烯或它们的混合物。

12. 权利要求 11 中所说的制造工艺,其中聚烯烃树脂是聚乙烯。

13. 权利要求 8 中所说的制造工艺,其中,所述功能化的烯烃聚合物是包括氢化丁二烯或异戊二烯在内的至少一种烯烃和一种

或多种不饱和乙烯基有机单体的共聚物,该有机单体选自: $C_3-20$  不饱和一元羧酸或二元羧酸,所述不饱和一元羧酸或二元羧酸的酸酐、酰卤、酯、马来酰胺酸衍生物、金属盐, $C_2-18$  饱和羧酸的乙烯酯, $C_1-18$  烷基的乙烯基醚,卤乙烯或偏二卤乙烯,丙烯腈,甲基丙烯腈和苯乙烯。

14. 权利要求 13 中所说的制造工艺,其中,所述功能化的烯烃聚合物包含至少一种功能基团,该功能基团选自一元羧酸或二元羧酸和它们的衍生物如酸酐、马来酰胺酸、酰卤、酯和金属盐,功能基团的含量是每 100 份重量功能化烯烃聚合物 0.5 至 30 份重量。

15. 一种含有粉碎硫化橡胶组分的热塑性共混组合物,其特征在于,该共混物含有 1—90 份重量的粉碎硫化橡胶、90—1 份重量功能化的烯烃聚合物,所说的硫化橡胶是一种经粉碎、数均粒度为 1.5mm 或更小的细小分散颗粒,所述橡胶选自天然橡胶、由二烯烃制得的聚合物或共聚物合成橡胶或它们的混合物,所说功能化的烯烃聚合物是至少一种烯烃和至少一种不饱和乙烯基有机单体的共聚物,其中有机单体选自: $C_3-20$  不饱和一元羧酸或二元羧酸;所述不饱和一元羧酸或二元羧酸的衍生物如酸酐、马来酰胺酸、酰卤、酯和金属盐; $C_2-18$  饱和羧酸的乙烯酯; $C_1-18$  烷基的乙烯基醚;卤乙烯;偏二卤乙烯;丙烯腈;甲基丙烯腈和苯乙烯。

16. 一种热塑性共混组合物的制造工艺,其特征在于该工艺

包括：在足以软化或熔化聚合物的较高温度下，将 1—90 份重量粉碎硫化橡胶、90—1 份重量的功能化的烯烃聚合物混合足够的时间，以得到一个均相的混合物，所说的粉碎硫化橡胶是一种数均粒度为 1.5mm 或更小的细小分散颗粒，所述橡胶选自天然橡胶，由二烯烃制得的聚合物或共聚物合成橡胶或它们的混合物，所说的功能化的烯烃聚合物是至少一种烯烃和至少一种不饱和乙烯基有机单体的共聚物，其中有机单体选自： $C_3-20$  不饱和一元羧酸或二元羧酸；所述不饱和一元羧酸或二元羧酸的衍生物如酸酐、马来酰胺酸、酰卤、酯和金属盐； $C_2-18$  饱和羧酸的乙烯酸； $C_1-18$  烷基的乙烯基醚；卤乙烯；偏二卤乙烯；丙烯腈；甲基丙烯腈和苯乙烯。

17. 权利要求 1 中所述的组合物，其中，基于组合物的重量，掺入 0.5—10% 重量酚醛树脂。

18. 权利要求 17 所述的组合物，其中，所述酚醛树脂是二羟甲基酚醛树脂。

19. 权利要求 8 中所述的制造工艺，其中，基于组合物的重量，掺入 0.5—10% 重量酚醛树脂。

20. 权利要求 19 中所述的制造工艺，其中，所述酚醛树脂是二羟甲基酚醛树脂。

21. 权利要求 15 中所述的组合物，其中，基于组合物的重量，掺入 0.5—10% 重量酚醛树脂。

22. 权利要求 21 中所述的组合物，其中，所述酚醛树脂是二羟

甲基酚醛树脂。

23. 权利要求 16 中所述的制造工艺, 其中, 基于组合物的重量, 掺入 0.5—10% 重量酚醛树脂。

24. 权利要求 23 中所述的制造工艺, 其中, 该热反应性酚醛树脂是二羟甲基酚醛树脂。

25. 权利要求 18 中所述的组合物, 其中, 所述功能化的烯烃聚合物是乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物。

26. 权利要求 20 中所述的制造工艺, 其中, 所述功能化的烯烃聚合物是乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物。

27. 权利要求 22 中所述的组合物, 其中, 所述功能化的烯烃聚合物是乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物。

28. 权利要求 24 中所述的制造工艺, 其中, 所述功能化的烯烃聚合物是乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物。



# 说明书

---

## 含有粉碎的硫化橡胶和聚烯烃树脂 的热塑性组合物

本发明涉及改进的粉碎硫化橡胶和聚烯烃树脂的聚合物共混物,特别是指因含有功能化的烯烃类聚合物而具有增容性的共混物。

本申请是申请人在1993年10月20号递交的申请No. 08/139,214的部分继续申请。

粉碎的硫化橡胶和热塑性聚合物的共混物已有报道,例如美国专利No. 4,028,288描述了一种制备硫化橡胶颗粒与热塑性聚合物的混合物的方法,但由于橡胶颗粒与聚合物相之间结合力不足,得到的复合物的机械性能不好,特别是伸长率很低。因此,如果提高共混组分间的相容性,就可得到改进的组合物。

美国专利No. 4,386,182叙述了一种热塑弹性组合物,它由粉碎的硫化橡胶、一种热塑性烯烃或二烯烃聚合物和一种增容添加剂组成。该专利与本发明的不同之处在于它所用的添加剂是羟基化合物与一种氧化烯的反应产物。从后面的一个比较示例中将看到,这种组合物的机械性能(例如断裂时的伸长百分数)低于本发明的组合物的机械性能。

在美国,每年有超过 2 亿 4 千万只旧轮胎被废弃,加上已有的估计有 20 亿只。地面储藏轮胎带来火灾和有损健康。一旦被点燃,一堆轮胎可以燃烧数月,放出浓黑的烟雾和强烈的气味,污染空气。轮胎还为疾病的携带者蚊子和老鼠提供了良好的滋生场所。如果将它们埋起来,凸凹不平的安放和暴露出地面带来土地治理方面的问题。这些危害在由 EPA 和其它联邦机构和州立机构主办的各种有关轮胎问题的调查报告中已有详细论述。美国国会和 EPA 以前都已确证废弃的轮胎造成严重废物处理问题,例如,国会在 1984 年对 1976 年的资源保护与回收法案的修正案中要求 EPA 对轮胎问题提出有效的指导措施。许多州立法机构已经或正在考虑通过立法来规定废旧轮胎的储藏和/或处理。近些年由于经济和环境的原因,通过热和/或化学“脱硫”回收废旧轮胎已大大减少。从 1941 年到 1985 年间,回收橡胶占新橡胶的百分数已从 32% 下降到低于 5%。将轮胎作为燃料燃烧引起人们对空气污染的关注。

现已发现含有粉碎的硫化橡胶和聚烯烃树脂的共混物的改进的组合物,它是通过在其中混入功能化的烯烃类聚合物而得到的。含有高比例的粉碎硫化橡胶的共混物属于弹性塑料,即具有弹性,但又可以作为热塑体进行加工。这些组合物的熔融加工性能使其不需一般橡胶需要的耗时固化步骤,即可加工成成型制品,因而减少制成品的成本。

更进一步讲,增强相容性的聚合物共混物含有:(a)以分散的小

颗粒形式存在的粉碎硫化橡胶，特别指数均粒度不大于 1.5mm 的颗粒；(b) 聚烯烃树脂；(c) 功能化烯烃类聚合物；以及如需要，添加剂如填料、颜料、增强剂、稳定剂、加工助剂、着色剂、增塑剂以及其它混合或改性成分，以满足各种顾客对性能的特殊要求。

组分(a)是经机械或低温条件得到的粉碎硫化橡胶小颗粒，其数均粒度应不大于 1.5mm，最好是在 0.1mm 至 1.0mm 之间。这些硫化橡胶的示例包括天然橡胶、以二烯烃为原料合成的聚合物或共聚物橡胶或它们的混合物。基于经济原因，符合本发明要求的硫化橡胶以来自破轮胎、旧皮带、旧橡胶管以及各种的废热固橡胶制品为宜。

组分(b)聚烯烃树脂是一种按常规的方法将一种或多种烯烃类单体聚合得到的固态的、具有高分子量的聚合材料。所说的烯烃类单体的示例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、2-甲基-1-丙烯或它们的混合物。最适宜的聚烯烃树脂是聚乙烯或聚丙烯。两种或两种以上烯烃的共聚物、尤其是乙丙共聚物也符合本发明的实际要求。

作为组分(c)的功能化烯烃类聚合物是至少一种烯烃和一种或多种乙烯基不饱和有机单体的共聚物。优选的烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异戊二烯以及氢化的丁二烯或异戊二烯。有机单体的示例为：不饱和  $C_3-20$  一元酸或二元酸和其衍生物例如酸酐、马来酰胺酸、酰卤、酯、金属盐等，饱和  $C_2-18$  羧酸的乙烯酯， $C_1-18$  烷基的乙烯基醚，卤乙烯或偏二卤乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈，以及乙烯基芳香

化合物。当然也可用多种以上的有机单体与一种烯烃的共聚物来制备适于本发明的功能化的烯烃类聚合物。功能化的烯烃类聚合物最好包含至少一种烯烃,其中包括氢化的丁二烯或异戊二烯,它被一种反应性的功能基团例如羧酸或其衍生物所改性。功能基团既可位于聚合物主链上,比如象 DOW 化学公司商品牌号为 *Primacor* 的乙烯和丙烯酸共聚物;也可接枝于聚合物主链上,比如 *Hercules-Himont* 公司的商品 *Hercoprime* 马来酸酐接枝的聚丙烯、BP *Performance Polymers, Inc* 的商品 *Polybond* 丙烯酸接枝的聚丙烯。制造这些功能化的烯烃类聚合物的工业技术是已知的,并在一些美国专利中已作了报道。这些技术的例子包括 *U. S. Pat. No. 3, 862, 265* (Steinkamp 等), *U. S. Pat. No. 4, 001, 172* (Steinkamp 等), *U. S. Pat. No. 3, 658, 948* (McConnel), *U. S. Pat. No. 3, 746. 676* (Joymer 等), *U. S. Pat. No. 3, 882, 194* (Krebaum 等), 日本公开专利 58/11508 (1983, Okone 等), *U. S. Pat. No. 4, 146, 590* (Yamamoto 等), *U. S. Pat. No. 3, 177, 269* (Nowak 等), *U. S. Pat. No. 3, 131, 990* (Alberto 等) 等等。一般每 100 份重量的功能化烯烃类聚合物中,有机单体的量在 0.5 至 30 份重量的范围内。但是,0.1% 左右的用量足以增加粉碎硫化橡胶颗粒和聚烯烃树脂之间的相容性。

不同数量的常用填料或复合成分虽不是必要的组分,但也可加入本发明的组合物中。这些成分的示例包括各种碳黑、粘土、硅石、矾

土、碳酸钙、二氧化钛、颜料、阻燃剂、增强剂、稳定剂、固化剂、抗氧化剂、防降解剂、粘合剂、加工助剂如润滑剂和蜡、增塑剂等。它们的用量至少部分地与组合物组分的用量有关。

本发明的组合物可通过一步或多步操作来制备。在一步操作过程中,硫化橡胶颗粒、功能化的烯烃类聚合物和聚烯烃树脂,以及必要的填料和添加剂,以预定的比例加入一个适当的混合器中,比如 *Banbury* 内混合器、双辊磨或挤出机或其它装置中,在预期温度将各组分有效地混合得到本发明的组合物。在一个多步操作过程中,例如可首先将粉碎硫化橡胶和聚烯烃树脂单独混合,然后所得的混合物与功能化的烯烃类聚合物在一合适的混合器中熔融混合得到本发明的组合物。混合过程在较高的温度下进行,足以软化聚合物以达到充分的混合,但也不能太高而使聚合物降解。混合温度范围一般在 140℃ 至 200℃ 之间,时间足以使组分均匀混合。

本发明中,硫化橡胶颗粒、聚烯烃树脂和功能化的烯类聚合物的相对比例至少部分地与橡胶、聚烯烃树脂和功能化烯烃类聚合物的种类和分子量,其它成分例如填料、增强剂、增塑剂等的存在有关。一般该组合物的成分包含 1—90 份重量的粉碎硫化橡胶和对应的 90—1 份重量的聚烯烃树脂,优选的组合物含有大约 20—80 份重量的粉碎硫化橡胶和相应的大约 80—20 份重量的聚烯烃树脂。还包含一定量的足以提高粉碎硫化橡胶和聚烯烃树脂之间的相容性的功能化烯烃类聚合物。相容性的提高一般用伸长率或抗拉强度或两

者共同增加来表示。伸长率增加 25%，最好是 50% 或更多，可以说明相容性的提高。通过增加其用量直到观察到性能的提高来确定所需功能化的烯烃类聚合物的用量。一般每 100 份重量的聚烯烃树脂中含有至少 0.5 份重量的功能化的烯烃类聚合物就足以观察到相容性的提高。功能化烯烃类聚合物与聚烯烃树脂用量的重量比为 0.5—50 : 100。在此范围内增加功能化烯烃类聚合物的量可以提高相容性。当然如果愿意的话，可以用功能化的烯烃类聚合物取代全部的聚烯烃树脂，但这样做对性能的提高并不一定比其用量少些时更高。

本发明的组合物可用通常的塑料加工机器进行熔融加工。其性能与组分的性质有关，可以简单地通过改变组分的比例在很大的范围里改变其性能。含有高比例的粉碎硫化橡胶的组合物具有弹塑性。即它们是弹性体，但可用通常的塑料加工机器加工。比如这些组合物断裂时的伸长率是 100—300% 而没有大的永久变形（即小于 50%）。另外，这些组合物的熔融加工性使其可加工成成型品而不必象一般橡胶那样需要耗时的固化过程。因而大大降低了终产品的成本。含有高比例聚烯烃树脂的共混物是可模塑的、刚性热塑组合物，具有增强的抗冲击性能。因为在加工中废料可被重新熔融并循环使用所以没有废弃物，进一步节约了成本。本发明组合物的热塑性质使由其生产的成型制品能够象普通的热塑材料一样被回收，因而减轻了固体废料处理带来的日益严重的环境问题。另外，本发明适合

于来自废弃轮胎的硫化橡胶的重新加工，因而通过减少固体垃圾和轮胎地面储藏时引起的火灾危险和对健康的危害，而起到保护环境的作用。本发明的改进组合物可用来制作各种模塑、挤出或压延产品，包括密封材料和垫片、汽车部件、防滑面和增强软管。经挤压贴胶它们能当作胶布、工业皮带以及各种硬质面。它们也可作为其他聚合物体系的冲击改进材料。本发明范围内的组合物可作为相同或不同成分的增强或未增强管材的保护包覆材料。

本发明通过下列实施例得到进一步的说明。除非特别指出，实施例中所有的百分数均指占组分总量的重量百分数。

#### 实施例 1

所用硫化橡胶颗粒是客车轮胎经破碎得到，主要成分为丁苯橡胶，平均粒度是 0.5mm。橡胶颗粒、功能化的烯烃类聚合物和聚烯烃树脂在 100 转/分的条件下，在一个用油浴控制在 180℃—190℃ 温度的 *Brabender* 混合器中混合 5 分钟。混合完以后，为了说明组合物的熔融加工性，每批物料混合后倒入一个室温下的框式模具中，被一个压板预热至 200℃ 的液压机压制成 2.0mm 厚的片体。整个压板继续加热 5 分钟。该模塑的片体在保持压力下迅速冷却至室温，然后从压板中取出。测试样品从模塑片体上切下，室温放置 24 小时后使用。所得的模塑片体可重新熔融加工。

组合物的应力应变性能的测试按照 *ASTM D412* 中的步骤进行。测试样品在一个 *Instron* 试验仪上以 20.0 英寸/分拉伸至断裂。

性能测试结果列于表 1。断裂时的抗拉强度乘以伸长率即是断裂时的真应力。伸长率是抗拉试验样品在断裂时的长度除以起始未拉伸时的长度而得到的。换句话说,伸长率就是 1.00 加上最终伸长的百分数。

共混组合物按照表 I 中的成分配制。批料 A 是未改性聚丙烯的参比样品。批料 B 是含有未改性聚乙烯的参比样品。批料 C、D 代表本发明改进的组合物。实验数据表明加入功能化的烯烃类聚合物可使伸长性有很大的提高,断裂时的真应力(TSB)是对照实验的 2—3 倍。



表 1

	A	B	C	D
橡胶 <sup>a</sup>	60	60	60	60
PP <sup>b</sup>	40	--	15	15
PE <sup>c</sup>	--	40	--	--
S(EB)S <sup>d</sup>	--	--	25	--
EVA <sup>e</sup>	--	--	--	25
肖氏(Shore)硬度 <sup>f</sup>	46D	42D	23D	26D
断裂张力 <sup>g</sup> , psi	1249	1177	760	825
断裂伸长 <sup>h</sup> , %	25	35	241	221
M100 <sup>g</sup> , psi	--	--	550	610
TSB <sup>h</sup>	1561	1589	2592	2648

<sup>a</sup>Rubber=粉碎的客车轮胎, 平均粒度 0.5mm

<sup>b</sup>PP=聚丙烯

<sup>c</sup>PE=聚乙烯

<sup>d</sup>S(EB)S=三嵌段共聚物, 聚苯乙烯位于两端(29%), 中间是聚(乙烯/丁烯)

<sup>e</sup>EVA=乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(25%VA)

<sup>f</sup>ASTM D-2240

<sup>g</sup>ASTM D-412

<sup>h</sup>TSB=断裂时的真应力

## 实施例 2

下列组分按实施例 1 的步骤混合(含量数值均指重量百分数)。本例说明加入含有反应性功能基团如羧酸的功能化的烯烃类聚合物的影响。批料 A 是含未改性聚乙烯的参比样品,批料 C 含有聚苯乙烯作为两端链段、聚(乙烯/丁烯)作为中间链段的未改性三嵌段共聚物。批料 B 含有乙烯和甲基丙烯酸共聚物。批料 D 含有聚苯乙烯作为两端链段、聚(乙烯/丁烯)作为中间链段的经马来酸酐改性的功能化三嵌段共聚物。表 II 中数据表明混入羧酸功能化的烯烃类聚合物可使机械性能显著地提高。在 Instron 抗拉试验中含有未改性共聚物的样品在断裂前有多处裂纹,而含有经羧酸功能化的烯烃类聚合物的样品却很好地保持其完整性,表明其较高的相容性。

表 II

	A	B	C	D
橡胶 <sup>a</sup>	60	60	80	80
PP <sup>b</sup>	--	--	10	10
PE <sup>c</sup>	40	15	--	--
EMAA <sup>d</sup>	--	25	--	--
S(EB)S <sup>e</sup>	--	--	10	--
S(EB)S/2 %MA <sup>f</sup>	--	--	--	10
肖氏(Shore)硬度	42D	26D	64A	64A
断裂张力, psi	1177	1263	491	719
断裂伸长, %	35	227	142	173
M100, psi	--	899	458	614
永久变形 <sup>g</sup> , %	--	35		
TSB	1589	4130	1188	1963

<sup>a</sup>Rubber=粉碎的客车轮胎, 平均粒度 0.5mm

<sup>b</sup>PP=聚丙烯

<sup>c</sup>PE=聚乙烯

<sup>d</sup>EMAA=乙烯/甲基丙烯酸共聚物(20% MAA)

<sup>e</sup>S(EB)S=三嵌段共聚物, 由位于两端的苯乙烯嵌段(29%)和中间的聚(乙烯/丁烯)嵌段组成

<sup>f</sup>S(EB)S/2% MA=马来酸酐功能化的三嵌段共聚物, 由位于两端的苯乙烯嵌段和中间的聚(乙烯/丁烯)嵌段组成(2%MA, 28%苯乙烯)

<sup>g</sup>ASTM D-412

### 实施例 3

按与实例 I 相同的步骤,将下列组分进行混合(含量数值均指重量百分数)。本例研究了改变橡胶、功能化烯烃类聚合物和聚烯烃树脂的相对比例的影响(表 III)

表 III

	A	B	C	D	E	F	G
橡胶 <sup>a</sup>	50	50	60	60	80	80	60
PP <sup>b</sup>	50	25	40	15	20	10	5
S(EB)S/2%MA <sup>c</sup>	--	25	--	25	--	10	35
肖氏(Shore)硬度	50D	32D	46D	23D	75A	64A	61A
断裂张力,psi	1395	1332	1249	951	538	719	1019
断裂伸长,%	25	185	25	245	82	173	317
		108	--	681	--	614	484
		196	1561	3281	939	1963	4249

为 0.5mm

功能化的三嵌段共聚物,由位于两端  
(丁烯)嵌段组成(2%MA,28%苯乙

# 比较实施例 4

按与实施例 I 相同的步骤,下列组分进行混合(含量数值均指重量百分数)。批料 B、D、F 是参照 U. S. Pat. No. 4,386,182 中的实施例 1,加入 1.0%的 CARBOWAX4000 制备。结果表明加入 CARBOWAX4000 的共混体的机械性能较差(见表 IV)。

表 IV.

	A	B	C	D	E	F
橡胶 <sup>a</sup>	60	60	60	60	60	60
PP <sup>b</sup>	40	39	30	30	15	15
CARBOWAX 4000 <sup>c</sup>	--	1.0	--	1.0	--	1.0
S(EB)S <sup>d</sup>	--	--	10	9	25	24
肖氏(Shore)硬度	46D	46D	39D	40D	23D	23D
断裂张力,psi	1249	1141	985	871	760	706
断裂伸长,%	25	29	81	79	241	213
M100, psi	--	--	--	--	550	524
TSB	1561	1472	1783	1559	2592	2209

<sup>a</sup> 橡胶 = 粉碎的客车轮胎,平均粒度为 0.5mm.

<sup>b</sup> 聚丙烯

<sup>c</sup> Union Carbide 的聚环氧乙烷型非离子表面活性剂.

<sup>d</sup> S(EB)S =

三嵌段共聚物,由位于两端的苯乙烯嵌段(29%)和中间的聚(乙烯/丁烯)嵌段组成。

## 实施例 5

按与实例 1 相同的步骤, 将下列组分进行混合(含量数值均指重量百分数)。本例研究加入复合成份如润滑剂的影响(表 V)。

表 V

	A	B	C
橡胶 <sup>a</sup>	60	60	60
PP <sup>b</sup>	15	15	15
S(EB)S/2% MA <sup>c</sup>	25	24	23.9
硬脂酸锌 <sup>d</sup>	--	1	1
AC629 <sup>e</sup>	--	--	0.1
挤出速率, 4"挤出机      lbs./hr.	410	620	640

<sup>a</sup> 粉碎的客车轮胎, 平均粒度为 0.5mm

<sup>b</sup> 聚丙烯

<sup>c</sup> S(EB)S/2% MA = 马来酸酐功能化的三嵌段共聚物, 由位于两端的苯乙烯嵌段和中间的聚(乙烯/丁烯)嵌段组成(2% MA, 28%St)

<sup>d</sup> 硬脂酸锌润滑剂

<sup>e</sup> AC629 = 氧化乙烯金属脱模润滑剂

批料 A、B、C 共混体于 180 至 190℃ 下在一 *Farrel* 连续混合器中混合得到并切粒,然后加到一个直径 4 英寸(10.2 厘米)的单螺杆挤出机上。装料桶的温度控制在 180℃ 熔化温度。物料经一片状模口挤出。批料 B、C 由于其橡胶颗粒较好地分散,表现出比批料 A 更好的外观,而且挤出速率有很大提高,A 所表现出的模口积料基本上消除。

为了说明本发明的组合物的多样性,实施例 3 中的批料 D 共混体在一个 180℃—190℃ 的 9D *Banbury* 内混合器中混合 5 分钟后,经造粒后,加到一个直径 1.5 英寸(4.8 厘米)、长径比 24:1 的 *Davis Standard* 单螺杆挤出机中。料桶温度控制在 180℃ 熔化温度。物料经一片状模口挤出。该粒状组合物也可在一往复型注射模塑成型机中加工,所有料桶区温度 170℃,模具温度 25℃。在 1000 磅/平方英寸注射压力下,熔料在 1.5 秒之内填满金属板模具并继续冷却 20 秒。然后打开模具取出成品。

上面描述的挤出和注射模塑表明属于本发明的组合物可在标准热塑加工机器上加工,并可用于制造挤出物品、管材、软管、板材等,或各种注射模塑品密封件、垫圈、汽车部件或机械橡胶产品。

#### 实施例 6

使用与实施例 1 相同的方式,将下列组合物共混(数值为重量百分数)。这一实施例用于说明加入复合成分如酚醛树脂的效果(表

VI)。

表 VI

		A	B	C	D
橡胶 <sup>a</sup>		70	70	70	70
PE <sup>b</sup>		30	27.5	15	15
EVA <sup>c</sup>		--	--	15	12.5
SP-1045 <sup>d</sup>		--	2.5	--	2.5
肖氏硬度		91A	90A	80A	81A
断裂应力	psi	833	883	668	1124
断裂伸长	psi	34	35	120	230
M100, psi		--	--	612	729
TSB		1116	1192	1470	3709

<sup>a</sup> 橡胶 = 粉碎的客车轮胎, 平均粒径为 0.5 mm

<sup>b</sup> PE = 聚乙烯

<sup>c</sup> EVA = 乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物 (25% VA)

<sup>d</sup> SP-1045 = 二羟甲基酚醛树脂

适宜的酚醛树脂包括卤化的、烷基取代或未取代的二羟甲基酚醛树脂。

批料 A 是含有未改性聚乙烯的参比。批料 B 含有未改性聚乙烯和二羟甲基酚醛树脂 (SP-1045)。批料 C 含有乙酸乙烯酯官能化的烯烃聚合物 (EVA)。批料 D 含有乙酸乙烯酯官能化的烯烃聚合物



(EVA)和二羟甲基酚醛树脂(SP-1045)。表6数据表明,掺入乙酸乙烯酯官能化的烯烃聚合物和二羟甲基酚醛树脂大大改进了机械性能。

本发明通过以上典型的实施例得到说明,但不仅限于此。比如可以预期采用含有功能基团如酸酐、马来酰胺权、酰卤、酯、金属盐等羧酸衍生物的功能化烯烃将提高粉碎硫化橡胶颗粒和聚烯烃树脂之间的相容性。对本文用于说明本发明的实施例的改变和改进并不超出本发明的本质范围。